Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București
Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

Titlul Tezei:

CONTRIBUTII PRIVIND VALORIFICAREA SUPERIOARĂ A UNOR RESURSE SECUNDARE SIDERURGICE IN CONTEXTUL PARADIGMEI MATERIILOR PRIME CRITICE

Conducător de doctorat:
Prof.Dr. Habil. Ing. Ion PENCEA

Doctorand:
Ing. Andrei Lucian TIMIȘ

BUCUREȘTI 2026

REZUMATUL TEZEI

Capitolul 1. PROLEGOMENE

1.1. Prezentarea temei și justificarea abordării acesteia

Materiile prime joacă un rol esențial în economia Uniunii Europene (UE), reprezentând fundamentul unei baze industriale solide necesare pentru fabricarea unei game variate de produse și echipamente utilizate în viața cotidiană, precum și pentru dezvoltarea și aplicarea tehnologiilor moderne [1]. Pe cale de consecință, accesul la materii prime este o preocupare majoră a UE, deoarece lanțurile internaționale de aprovizionare au devenit nesigure [1,2]. În acest context, resursele secundare fac parte din soluția pentru creșterea rezistenței UE la perturbarea lanțului de aprovizionare cu materii prime [3]. Paradigma resurselor secundare se bazează în principal pe transformarea deșeurilor în materiale utile. Potrivit clauzei nr.1 din art. 3 din Directiva-cadru privind deșeurile, **„deșeu”** înseamnă ”*orice (oricare n.a.) substanță sau obiect pe care deținătorul îl aruncă sau intenționează sau este obligat să îl arunce*” [4]. Conform Directivei 2008/98/EC, statutul unui deșeu nu este definit de proprietățile sale chimice, fizice sau mecanice ale unui material/substanțe sau de compoziția sau durata de viață a produsului ci de atitudinea deținătorului. Pe de altă parte, conform aceleiași directive, statutul unei substanțe considerată deșeu încetează atunci când aceasta a fost supusă unei recuperări, reciclări, prelucrări primare care să-i confere proprietăți care respectă criterii specifice în conformitate cu articolul 6, clauza 1, din Directiva-cadru privind deșeurile [4]. În acest context, avand în vedere ca industria metalurgică din Romania a generat o resursă secundară uriașă și ca aceasta nu este explorată și exploatată s-a considerat mai mult decât justificata, abordarea temei valorificarii superioare a acestei resurse în cadrul acestei teze.

1.2. Încadrarea temei în domeniul specific doctoratului și prezentarea succintă a principalelor provocări

Tematica tezei, respectiv crearea de know-how, achiziție de date și dezvoltarea de proiecte care să contribuie la valorificarea resurselor secundare din conturul siderurgiei românești, inclusiv cu provocarea identificarii de materiale critice (care sunt în majoritatea cazurilor metale) se încadrează efectiv în tematica specifică Școlii Doctorale de Știința și Ingineria Materialelor (SD-SIM) din cadrul Instituției Organizatoare de Studii Universitare de Doctorat (IOSUD) a Universității Naționale de Știință și Tehnologie Politehnica București (UNSTPB). În acest sens, teza, prin specificul ei, abordează aspecte de cercetare teoretică și experimentale din domeniul ***Ingineriei Materialelor*** (conform www.sdsim.ro), respectiv:

1. investigații fundamentale și aplicative asupra proceselor și tehnologiilor destinate obținerii și prelucrării materialelor metalice, ceramice și compozite;
2. analize avansate privind compoziția, organizarea structurală și proprietățile fizico-chimice ale materialelor
3. cercetări orientate spre valorificarea prin reciclare a deșeurilor rezultate din activități metalurgice;
4. dezvoltarea și implementarea unor tehnologii metalurgice ecologizate, cu accent pe reutilizarea subproduselor derivate din emisii poluante.

În cadrul programului de pregătire pentru realizarea tezei s-au efectuat cercetări fundamentale în domeniul caracterizării materialelor. Prin specificul tematicii s-a pus problema caracterizării volumelor mari de materiale ceea ce implică inevitabil aplicarea teoriei eșantionării materialelor și analiza statistică a datelor obținute pe seturi de probe prelevate. Rezultatele valoroase obținute în acest domeniu au fost publicate în reviste de referință cotate ISI.

1.3. Formularea ipotezelor de cercetare, prezentarea și detalierea întrebărilor de cercetare folosite

Impotezele de dercetare s-au bazat pe evidenta ca resursele secundare din conturul metalurgiei din Romania abunda si chiar creaza probleme satului Roman (Clauza C-301/2017 Regulamentul UE1252/2024), respectiv: Cât de eterogenă este distribuția conținuturilor estimată pe baza eșantionării in haldele de eziduuri;Care sunt concentrațiile la nivel de lot (iaz) ale MPC si ale materialelor majoritare ? ; Care ar fi infrastructura de investigare ideală care ar facilita luarea deciziei corecte de exploatare a depozitului ca sursă de MPC sau, din contră, de declarare a depozitului ca neinteresant din punct de vedere al conținuturilor de MPC; Ar fi Beneficiile pentru România ar fi semnificative dacă ar promova un proiect adecvat de dezvoltare a competenței și infrastructurii de investigare a haldelor de deșeuri industriale și extractive

1.4. Prezentarea obiectivului general al tezei de doctorat și al obiectivelor specifice

Obiectivul general al cercetărilor întreprinse în stagiul doctoral a fost stabilirea căilor optime de valorificare a unor substanțe haldate cu statut de deșeuri rezultate din activitatea industriei siderurgice și transformarea lor în resurse secundare prin schimbarea statutului lor din deșeu în subprodus.

Obiectivele specifice aferente obiectivului general constau în:

- Aprofundarea cunoștințelor privind managementul deșeurilor din conturul siderurgic;
- Aprofundarea cunoștințelor privind teoria eșantionării (TOS-Theory Of Sampling) și aplicarea ulterioară a acestora la eșantionarea haldelor de deșeuri;
- Aprofundarea cunoștințelor privind caracterizarea deșeurilor și aplicarea ulterioară a acestora la analizele elementale și mineralogice ale deșeurilor;
- Aprofundarea cunoștințelor privind inferența statistică și aplicarea ulterioară a acestora la analiza datelor de laborator în vederea asigurării fiabilității datelor sintetice la nivel de lot;
- Abordarea problematicii resurselor secundare de MPC pentru alinierea la efortul UE de a-și asigura o reziliență cât mai mare a aprovizionării cu materii critice. Este demn de menționat că, pe parcursul stagiului doctoral, această problematică s-a acutizat la nivel UE/CE și, ca urmare, s-a promulgat Regulamentul UE 2024/1252 care are statut de lege la nivelul UE;
- Stabilirea unei metode eficiente și fiabile de caracterizare preliminară (*screening*) a haldelor de deșeuri siderurgice în vederea stabilirii unor soluții de reciclare/valorizare a acestora conform practicii UE;
- Stabilirea unei modalități de valorificare superioară a zgurii de furnal din halda Călan;
- Diseminarea cunoștințelor și a datelor obținute în vederea creșterii vizibilității cercetării românești în domeniul surselor secundare de materii prime.

1.5. Metodologia de cercetare adoptată cu referire clară la fiecare obiectiv specific

Tematica tezei a presupus desfășurarea unor activități specifice cercetării științifice și dezvoltării tehnologice din domeniul Ingineriei Materialelor, structurându-se pe trei direcții majore: cercetare fundamentală, cercetare aplicată și dezvoltare tehnologică cu transfer de cunoștințe. Pentru o înțelegere unitară a metodologiei utilizate, se precizeaza a rolului fiecărei categorii de activități [35].

Cercetarea științifică fundamentală, cuprinzând atât dimensiunea teoretică, cât și cea experimentală, are ca obiectiv generarea și consolidarea cunoașterii de bază. Aceasta se concretizează prin formularea de demonstrații, algoritmi, metode și aplicații informatice cu caracter general în domeniul vizat. Ea se subdivide în cercetare fundamentală pură, orientată exclusiv către avansul cunoașterii, și cercetare fundamentală orientată, care urmărește producerea de cunoștințe utile unor scopuri practice, precum evaluarea unei halde de deșeuri în vederea reîncadrării acesteia ca resursă secundară de materiale critice sau necritice.

Cercetarea aplicată reprezintă etapa în care cunoștințele fundamentale, completate de cele empirice, sunt integrate și transformate în produse, procese sau servicii cu potențial de valorificare economică și utilitate practică.

Dezvoltarea tehnologică constă în transpunerea rezultatelor cercetării aplicate până la nivelul realizării efective a produsului, procesului sau serviciului vizat. Aceasta poate fi realizată direct sau prin mecanisme de transfer tehnologic, incluzând proiectarea și pregătirea intrării în producție și integrarea pe piață.

1.6. Impactul rezultatelor tezei de doctorat cu evidențierea caracterului multi, inter-disciplinar, cât și a limitelor cercetărilor efectuate

O parte dintre rezultatele tezei de doctorat au fost validate prin publicarea lor în reviste indexate ISI din categoria Q2, în Buletinul Științific al UNSTPB (Q4) sau au fost puse în discuție prin prezentările orale la conferințele internațional RoMAT 2022 și SGCM 2025.

Importanța pur științifică a unor dezvoltări teoretice privind eșantionarea materialelor pulverulente și a materialelor granulare va dăinui și va fi un bun pentru întreaga comunitate științifică implicată în acest domeniu.

Cercetările referitoare la screening-ul materialelor critice în haldele siderurgice sunt noutăți absolute pe plan național care contribuie la îndeplinirea cerințelor Regulamentului UE 2024/1252, regulament care va pune probleme financiare României dacă nu se vor realiza la termen cerințele acestuia.

Din datele obținute, cel puțin până în prezent, se poate spune că nu există pericolul disipării de materiale critice din haldele investigate în cazurile în care subprodusele haldate sunt valorificate în industria cimentului sau a construcțiilor civile și de drumuri.

Rezultatele obținute în ceea ce privește reciclarea zgurii de furnal din halda Călan ca precursor al clincherului reprezintă o contribuție majoră, întrucât utilizarea zgurii la rambleiere sau ca agregate în betoane sunt variante inferioare de reciclare (down-cycling) [36].

Reciclarea zgurii de furnal ca precursor al clincherului are două mari avantaje:

1. Economisește calcarul, care este o rocă valoroasă în România;
2. Reduce amprenta de carbon aferentă producerii cimentului, întrucât se economisește energia necesară excavării, cât și cea aferentă clincherizării.

Cercetările aferente tezei au un caracter pluridisciplinar, întrucât integrează elemente de știința și ingineria materialelor, managementul deșeurilor, analiză instrumentală, metrologie și statistică matematică. Tematica tezei este cuprinzătoare, ambițioasă și acută, întrucât dacă nu vor fi închise corespunzător depozitele (haldele) de deșeuri, atunci România va fi penalizată financiar [8, 27].

Pe de altă parte, tematica tezei este amplă și nu poate fi cuprinsă integral într-o singură teză. Astfel, cercetarea întreprinsă a avut limite privind amploarea setului de probe prelevate, respectiv trebuia colectate mai multe probe pentru a îmbunătăți fiabilitatea rezultatelor sintetice. De asemenea, accesul limitat la echipamente de investigare și măsurare a constituit un impediment care a limitat calitatea finală a rezultatelor cercetării.

Capitolul 2. METODE ȘI TEHNICI DE INVESTIGARE A PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE MATERIALELOR ȚINTĂ

2.1. Introducere

Este evident că „nu exista cercetare inginerească fără măsurări”, valoarea cunoașterii este determinată în mod esențial de exactitatea (precizie & acuratețe) rezultatelor măsurărilor. Astfel, efortul de a realiza o cercetare semnificativă în domeniul reciclării superioare a resurselor secundare metalurgice nu se poate realiza cu succes fără măsurări adecvate la scop cat si ca exactitate a rezultatelor numerice. Subliniez importanta exactității (precizie si acuratețe) a rezultate numerice făcând referire la bine cunoscuta remarcă a savantului William Thomson, alias Lord Kelvin, respectiv „*Când poți să măsori ceea ce este subiectul vorbirii și să exprimi în cifre, atunci știi ceva despre subiect, când nu poți să îl exprimi în cifre, cunoștințele tale sunt slabe și nesatisfăcătoare; poate fi începutul cunoașterii, dar abia dacă ai avansat, în gândurile tale, la stadiul de știință*.”[40].

2.2 Metode și tehnici de caracterizare elementală și mineralogică a materialelor investigate

2.2.1. Considerații generale

Conform literaturii de specialitate [41,42,47,48,50,53,54], caracterizarea deșeurilor metalurgice în laborator se realizează prin trei mari categorii de metode. Prima categorie cuprinde metodele de evaluare a impactului poluant prin teste de levigare, utilizate pentru a determina mobilitatea contaminanților în medii apoase (eluate, levigat, drenaj acid de mină). A doua categorie este reprezentată de metodele analitice destinate cuantificării poluanților asociați metalelor grele și altor substanțe toxice, precum spectrometria de fluorescență de raze X (XRFS), spectrometria de absorbție atomică (AAS), plasma cuplată inductiv (ICP), spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) sau cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC). Cea de-a treia categorie include metodele de fundamentare a potențialului de valorificare și reciclare, prin determinarea conținutului de elemente utile și a caracteristicilor lor de exploatare.

2.2.2. Prezentarea sintetică a metodelor utilizate

2.2.2.1. Metoda rezistivității electrice

Metoda rezistivității electrice, una dintre cele mai vechi tehnici geofizice, se remarcă prin caracterul său neinvaziv și prin capacitatea de a colecta un volum mare de date într-un interval de timp redus. ERT (Electrical Resistivity Thomography) este aplicată pe scară largă în studii de mediu și inginerie [56-58].În cazul iazurilor de decantare, studiile bazate pe ERT au vizat în principal identificarea structurii interne a sterilului, delimitarea contactului cu substratul geologic, detectarea discontinuităților (falii, fracturi) care pot afecta stabilitatea și identificarea traseelor preferențiale de migrare a metalelor grele sau a drenajului acid [59, 60].

2.2.2.2 Spectrometrie de fluorescență a radiațiilor X

Spectrometria XRFS) reprezintă o metodă analitică consacrată, caracterizată prin acuratețe și reproductibilitate. XRFS măsoara continuturi elementale fara a fi sensibila la structurile in care se gasesc speciile atomice.

2.2.2.3. Metoda de investigare a materialelor prin difracţia radiaţiei X

Difracția radiațiilor X (X-ray Diffraction – XRD) reprezintă o tehnică analitică fundamentală utilizată pentru investigarea structurii cristaline,identificarea mineralogică a materialelor solide si analiza cantitativa de faze. Tehnica este sensibila la strucura fina a fazelor si la defetele cristaline.

2.2.2.4. Metoda şi tehnica de microscopie optică

Microscopia optică (MO) reprezintă o tehnică fundamentală și larg utilizată pentru caracterizarea microstructurală a materialelor, inclusiv a deșeurilor metalurgice precum haldele de steril. MO are două subramuri, respectiv MO convențională și MO metalografică. MO convențională se utilizează la observarea detaliilor microscopice (textură, morfologie) la măriri de 20—1000X fără a modifica morfologia probei iar așa numita MO metalografică se folosește la examinarea suprafețelor plane șlefuite și lustruite

2.2.2.5. Metoda şi tehnica de microscopie SEM-EDS

Pentru analiza micro și nano structurală a materialelor la măriri cuprinse între 100× și $2*10^5$×, microscopia electronica de baleiaj SEM (SEM-Scanning electron Microscopy) este tehnica cea mai utilizată întrucât oferă imagini relevante la un cost rezonabil. In cele mai multe cazuri, microscoapele SEM sunt adesea echipate cu analizoare de radiații X generate în urma interacțiunii fasciculului de electroni cu proba, EDS (Energy Dispersive Spectrometer) [70]. Rezultatele EDS sunt orientative/semicantitative deoarece depind de morfologia si orienrtarea probei in raport cu detectorul EDS.

2.2.2.6. Metoda şi tehnica de microscopie LIBS

LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) și-a dovedit capacitatea de a măsura, cu o exactitate fiabilă, concentrațiile de elemente din roci, zguri si alte materiale de interes de la nivel de concentratii la nivel de ppm pana la concentratii mari [73-76]. În plus, LIBS poate detecta și cuantifica elemente care sunt ascunse pentru tehnica XRFS și XRD, cum ar fi Li, B, Be, C etc. [75, 76]. LIBS este o formă de spectrometrie de emisie atomică care măsoară radiația emisă de tranzițiile cuantifice ale electronilor de valență care au loc atunci când tranzitiile sunt excitate cu radiație laser adecvată. Tehnica LIBS nu s-a aplicat pana in prezent in domeniul analizei zgurilor la noi ăn țară.

Capitolul 3. STUDII SI CERCETĂRI PRIVIND RECICLAREA SUPERIOARĂ (UPCYCLING) A ZGURII DE FURNAL RĂCITE ÎN AER, CONFORM ABORDĂRII ”ZERO DEȘEURI”

3.1. Importanța și adecvarea temei în trendul actual

In Romania încă există halde uriașe de zgură de furnal racită lent in aer (Air Cooled Blast Furnace Slag, ACBFS) la Galati, Hunedoara, Calan etc.. Zgura aceasta se foloseste ocazional la rambleere sau la umplerea gropilor ceea ce constitue o valorificare inferioara (down-cycling) in raport cu alte posibilitati de valorificare cum ar fi precursor al cimentului sau posibil furnizor de MPC. Valorificarea superioara (up-cycling) a zgurii acesteia este o provocare majora care face subiectul acestui capitol. Diferenta valorica/economica intre up-cycling si dow-cycling consta in mai mult de 10 Euro/t zgura care, la un volum de milioane de tone, poate aduce beneficii consistente!

3.2. Caracteristici fizico-chimice ale zgurilor siderurgice

Valorificarea zgurilor metalurgice depinde în mod critic de caracteristicile lor mineralogice și fizico-chimice, precum fazele cristaline și amorfe, conținuturile de elemente inerte, conținuturile de elemente toxice etc. Recte, primul pas in directia valorificarea superioare a zgurii de orice natura este caracterizarea ei elementală, mineralogica si dispersională i.e. distributie in halda, impuritati etc.

3.3. Stadiul actual al valorificării zgurilor siderurgice

3.3.1. Modalități de valorificare a zgurilor siderurgice

De la începuturile siderurgiei s-a constatat că zgura reziduală poate fi folosită în diverse domenii ca înlocuitor al materialelor genuine, atât pentru economisirea acestora, cât și pentru diminuarea stivelor de zgură care se acumulau în jurul întreprinderilor siderurgice. Evident, la începuturile siderurgiei aspectele de mediu nu jucau un rol semnificativ în strategia de valorificare a zgurilor. În cele ce urmează se va prezenta succint o sistematizare a valorificării/reciclării zgurilor de furnal pentru a avea o imagine rezolută a ceea ce înseamnă reciclare convențională, reciclare superioară (up-cycling) și reciclare inferioară (dow-ncycling) și pentru a plasa resursa Călan în contextul valorificării ei conform noii paradigmei generate de Regulamentul UE 1252/2024 și a abordării „zero deșeuri” impusă de politica de economie circular a UE**.**

3.3.2. Stadiul actual al reciclării zgurii de furnal în Europa

Reciclarea zgurii de furnal produsă de industria siderurgică se realizează preponderent prin răcirea forțată a acesteia și obținerea de GBFS (*Granulated Blast Furnace Slag*). Aproximativ 90% din zgura de furnal produsă în Europa în ultimii ani este reciclată în industria cimentului (fig. 3.6) [101].

3.3.3. Stadiul actual al reciclării zgurii siderurgice în România

În România nu există documentații oficiale care să ateste utilizarea zgurii ACBFS ca material pentru fundațiile de autostrăzi sau pentru alte lucrări de infrastructură, deși această opțiune ar fi tehnic fezabilă. Autoritățile de mediu și operatorii economici locali au subliniat, încă din anii anteriori, că proiectele de dezvoltare a infrastructurii rutiere – precum construcția Coridorului IV Paneuropean – ar putea reprezenta o soluție viabilă pentru valorificarea acestor cantități de zgură acumulate în halde. De asemenea, companiile specializate în procesarea zgurilor au indicat că dispun de capacitatea de a

furniza anual câteva milioane de tone de astfel de material, ceea ce ar putea acoperi cererea potențială din sectorul construcțiilor.

În schimb, există dovezi clare privind valorificarea zgurii de furnal granulată (GBFS) în Romania.

3.4. Rezultate experimentale privind valorificarea superioară a zgurii din halda CĂLAN

Valorificarea/reciclarea zgurii ACBFS haldate implică cel puțin patru procese inevitabile: 1)derocarea zgurii (în special a „urșilor" de zgură); 2) concasarea; 3)deferitizarea; 4) sortarea.Aceste procese sunt consumatoare de resurse (infrastructură, energie, manoperă, management tehnic și economic). Nivelul costurilor aferente procesării raportat la prețul de piață al fracțiilor rezultate determină opțiunea între:

- valorificarea imediată a zgurii sau
- amânarea acesteia până la apariția unei oportunități de piață.

În acest context, au fost întreprinse studii și cercetări pe două direcții:

1. Optimizarea tehnologiei de procesare a zgurii din halda Călan;
2. Investigarea posibilității de valorificare superioară a fracțiilor sortate, acolo unde o astfel de oportunitate este posibilă.

Rezultatele obținute în cele două direcții sunt prezentate în cele ce urmează.

3.4.1. Tehnologia eficientă „DESTRO" de procesare a zgurii ACBFS conform abordării „zero deșeuri", aplicată la halda Călan

3.4.1.1. Prezentare a haldei de zgură de furnal Călan

Începând cu anul 2012, halda Călan a trecut în proprietate privată, iar o parte dintre materialele depozitate, în special zgura și deșeurile asociate, au fost excavate și valorificate ca material de umplutură în proiecte de infrastructură rutieră și construcții civile, până în anul 2021. Ulterior, proprietarul a decis să demareze un proces de reciclare a conținutului rămas, estimat la 1.000.000 m³. Observațiile de pe teren relevă faptul că zgura reprezintă materialul predominant din compoziția haldei. În partea de nord a acesteia se regăsesc blocuri masive de zgură („bușteni uriași"), în timp ce zona centrală este caracterizată prin agregate mai mari, amestecate cu deșeuri ceramice diverse cărămizi, fragmente de căptușeli, materiale plastice și alte resturi industriale. Un aspect important de subliniat este prezența vegetației spontane pe întreaga suprafață a haldei, fapt care sugerează o toxicitate redusă a materialelor depozitate.

3.4.1.2. Tehnologia DESTRO pentru reciclarea superioară a ACBFS

Reciclarea superioară a ACBFS și a deșeurilor ceramice identificate în halda Călan implică următoarele etape: a) derocarea (îndepărtarea materialelor compacte mari), b) concasarea (spargerea agregatelor mari); c)deferitizarea (separarea componentelor metalice);d) cernerea/fracționarea materialului concasat pe clase granulometrice: 20–50 mm, 50–63 mm și peste 63 mm.

Evident, pentru valorificarea superioară a întregului conținut al vechiului depozit de deșeuri metalurgice de la Călan, este necesar să se întreprindă cercetări privind compoziția mineralogică a sorturilor minerale valoroase, în vederea evaluării potențialului acestora de a fi valorificate cât mai eficient ca resurse secundare, fie în industria cimentului, în construcții civile și industriale, în agricultură, dar mai ales ca resurse de MPC sau strategice, ori pentru obținerea de geopolimeri. În acest sens, s-au întreprins cercetări privind compoziția chimică și mineralogică a conținutului haldei Călan, după cum urmează.

3.4.2. Cercetări de laborator privind potențialul de valorificare al conținuturilor din halda istorică de deșeuri metalurgice Călan

Precizare. *Zgura de furnal nu este un deșeu in accepțiunea actuala însă conținuturile din halda de zgură Călan pot fi numite deșeuri întrucât pana la aplicarea tehnologiei Destro nu exista o utilitate pentru aceste conținuturi care sa le ofere statutul de non deșeuri[4]. În plus, amestecul zgurii*

cu deșeuri menajere și deșeuri din construcții potențează starea de deșeu a conținutului global din haldă. Astfel, denumirea de deșeu a ceea ce se găsește in halda de zgură Călan nu este improprie.

Analizele XRFS, XRD si SEM EDS s-au efectuat pe zgura concasata macinata si sortata mecanic in fractii dimensionale utilizand tehnologia DESSTRO

Concluzii privind compoziția fracțiilor analizate

Conținuturile mineralogice ale sorturilor 20–50 mm și 50–63 mm sunt asemănătoare. În afară de cuarț (SiO_2) nu se identifică oxizi precum CaO, MgO, Al_2O_3 etc. în alcătuirea fazică a zgurii. Pe cale de consecință, evaluarea posibilităților de valorificare superioară a sorturilor investigate trebuie să ia în considerare doar alcătuirea mineralogică, întrucât compoziția oxidică este vulnerabilă d.p.d.v. științific. S-ar putea discuta faptul că există o mulțime de articole în care compoziția zgurilor siderurgice este prezentată ca și compoziție oxidică și că acest fapt validează abordarea compoziției zgurilor la nivel de compoziție oxidică. Însă dovezile DRX sunt consistente și nu există nicio altă cale de justificare a prezentării compoziției zgurilor ca amestec de oxizi. Totuși, metoda și tehnicile XRFS sunt valoroase pentru caracterizarea zgurilor, dar doar în cazul în care se măsoară/estimează concentrațiile elementale.

Compozițiile mineralogice și datele XRFS mă îndreptățesc să consider că rutele de valorificare superioară a zgurii ACBFS din halda Călan pot fi: 1) **precursor în industria cimentului**;2) **resursă secundară de materii prime critice; 3) – material pentru captură și depozitare CO_2.**

Ruta 1 va fi cercetată întrucât poate prelua o cantitate foarte mare de material sortat într-un timp relativ scurt. Ruta 2 va fi explorată simultan cu ruta 1 prin analize de laborator detaliate. Ruta 3 depășește posibilitățile de care dispun și va fi abandonată, deocamdată.

3.4.3. Studii și cercetări privind reciclarea superioară a ACBFS din halda Călan în industria cimentului

3.4.3.1. Stadiul actual al producerii la scară industrial a cimentului

Corelarea stadiului actual și a problematicii aferente industriei cimentului cu posibilitatea de valorificare superioară a ACBFS este cheia valorificarii zgurii din din halda Călan. Cimentul este ingredientul principal al betonului și este un material esențial în construcțiile civile, industriale și rutiere. Prin urmare, industria cimentului a fost dezvoltată la scară mondială. Volumul total al producției de ciment la nivel mondial este estimat la 4,1 miliarde de tone în 2023 [113]. Producția de ciment din România în 2022 a fost estimată la 10,2 milioane de tone, în timp ce în 2023 a fost estimată la 9,5 milioane de tone [114].

3.4.3.2. Rezultate experimentale

a). Materiale și metode de încercare

În prezent, la fabricarea clincherului de ciment Portland sunt utilizate materii prime (precursori) precum calcarul, argila, marnă și corectori de compoziție, precum cenușa de pirită sau minereul de fier (adaos corectiv de Fe_2O_3) [117]. Din aceste considerente, în cadrul experimentărilor s-au folosit calcarul și argila din zona Medgidia, care este un furnizor tradițional de precursori pentru clincher Portland. Zgura ACBFS a fost prelevată din halda Călan, concasată, deferitizată și sortată prin sitare. Procesul de tratare mecanizată a conținutului din halda Călan este prezentat anterior în acest capitol. Procesul de cernere a fost ajustat pentru a produce 5 sorturi dimensionale, și anume: 1)Sort 1: 32–63 mm; b) Sort 2: 16–32 mm; c) Sort 3: 8–16 mm; d) Sort 4: 4–8 mm și e) Sort 5: 0–4 mm

Pentru acest studiu au fost alese Sort 3 și Sort 4 deoarece îndeplinesc una dintre cerințele de fabricare a clincherului, și anume, diametrul aparent mai mic de 25 mm. Eșantionarea și pregătirea specimenelor pentru măsurările XRFS sunt, de asemenea, descrise în detaliu în subcapitolul 3.2.

În cadrul experimentărilor de estimare a proprietăților tehnologice, precum abilitatea la măcinare și abilitatea la clincherizare, se folosesc măsurări ale dimensiunilor de particule. Măsurarea granulometrică a sorturilor de zgură și a clinkerilor cu granulație fină a fost efectuată prin metode de

cernere cu coloane adecvate de site, utilizând mașini de cernut și balanțe Mettler Toledo calibrate. Materiile prime au fost analizate prin XRFS pentru a determina compoziția chimică a materialelor din rețetele de precursori ai clincherului. Pentru măsurarea compoziției elementare a probelor s-a utilizat un spectrometru XEPOS cu dispersie de energie, cu geometrie 3D de iradiere cu raze X, marca Spectro-AMETEK. Software-ul XEPOS poate furniza rezultatele sub formă de concentrații masice ale elementelor sau sub formă de oxizi (% greutate). Tehnica XRFS este larg acceptată ca tehnică standard pentru caracterizarea deșeurilor ca și conținut de oxizi [134]. Rezultatele cercetarilor in acest domeniu sunt prezentate in lucrarea |*"Research concerning the upcycling of aircooled blast furnace slag from old Călan dump as admixture in clinker precursor*" ,Timiș, A.L. et.al, 2024, UPB Sci. Bull. Ser. B, v.86, pp.231-244

Capitolul 4. CERCETĂRI PRIVIND POTENȚIALUL DE VALORIFICARE SUPERIOARĂ A STERILULUI DIN IAZUL TELIUC CONFORM NOII PARADIGME IMPUSE DE REGUMAMENTUL UE 2024/1252

4.1. Justificarea alegerii acestei temei

Industria siderurgica primară i.e., producerea fontei de prima fuziune, s-a dezvoltat în simbioză cu industria minieră care i-a asigurat materia primă și principala resursă energetică- cărbunele cocsificabil.. În procesul de extragere și pregătire (concentrare, beneficiation) a minereului, se produc cantități foarte mari de deșeuri, (circa 40% din masa minereului procesat), constând, de obicei, din reziduuri, respectiv[145]:(1) deșeuri solide sub formă de roci reziduale, pulberi, nămoluri; (2) deșeuri lichide sub formă de ape uzate și efluenți și (3) emisiile gazoase.

În contextul național, deșeurile provenite din activitățile miniere și metalurgice reprezintă una dintre cele mai semnificative surse de poluare a mediului [147–150].

4.3. Studii privind evaluarea resursei secundare din iazul Teliuc 2

Metodologia de investigare a siturilor potențial contaminate și a celor contaminate, elaborată la 16 iulie 2020 și inclusă în ***Ordinul nr. 1423/2020*** [176], referita in cele ce urmeaza cu denumirea Metodologia, oferă un cadru unitar și coerent pentru identificarea, inventarierea și evaluarea iazurilor. Ea constituie un instrument esențial atât pentru autorități, cât și pentru cercetători, în special în contextul screening-ului de resurse secundare. Documentul prevede ca primă etapă **realizarea unei investigații preliminare**, care include analiza documentelor existente, completată de interviuri cu persoane care dețin informații relevante despre istoricul sitului. Ulterior, se recomandă verificarea la fața locului, iar pe baza rezultatelor obținute se decide dacă este necesară trecerea la **etapa de investigare detaliată**.

Investigare detaliată implică prelevarea de probe din mediul geologic și analizarea lor într-un laborator acreditat conform standardului SR EN ISO 17025:2018, astfel încât să fie caracterizate cât mai fidel proprietățile fizico-chimice ale sitului și să fie identificată prezența eventualilor contaminanți. În plus, Metodologia stipulează că tehnicile de prelevare, precum și procedurile de conservare și manipulare a probelor trebuie aliniate la standardele naționale, europene și internaționale în vigoare, pentru a garanta acuratețea și comparabilitatea rezultatelor.

4.3.1 Investigații documentare privind iazul Teliuc

Exploatările de fier din zona Teliuc–Ghelari au o tradiție care se întinde pe mai bine de două milenii. Activitatea minieră a continuat și în Evul Mediu si s-a intensificat in perioada comunista. Investigatia preliminara, conform Metodologiei, s-a bazat in principal pe documentele: M.M.D.D. , Report on the results of technical inspections and control at tailings ponds in the mining industry, nr. 111509/22.06.2007; Raport: Inventarierea si inspectia vizuala a haldelor de steril si a iazurilor de decantare de pe teritoriul Romaniei, Nr 60440/Sty/12.07.2017, Emis de Comisia interministeriala pentru invenarierea la nivel national a haldelor de steril si a iazurilor de decantare de pe teritoriul Romaniei; Daniel Guță, Blestemul industriei prăbușite: iazuri poluate, munți de steril și deșerturi

toxice înconjoară Hunedoara, Adevarul, Publicat: 06.08.2013 Ultima actualizare: 11.08.2022 00:36; Adrian Stoica, Munții de steril și deșeuri toxice, blestemul de care nu mai scăpăm, Jurnalul, 31 Mar 2022. Investigarea preliminara a condus la concluzia ca exista o resursa secundara foarte importanta sub forma de steril metalurgic. Eu am investigat în mod special sterilul de fier (iron ore tailings-IOT) care se gaseste in zona Teliuc–Ghelari in 3 iazuri imense. De asemenea, investigatia preliminara a arătat că este oportună efectuarea investigatiei secundare prevăzuta de Metodologie.

4.4. Rezultate experimentale

Rezultatele investigațiilor efectuate pe probele din iazul Teliuc 2 au fost exploatate în 5 direcții:

1) estimarea neomogenității morfologice a sterilului la diferite scări;
2) estimarea conținuturilor utile atât a celor cu concentrații mari (majore precum quarțul și oxizii de fier) cât și a conținuturilor la nivel de urme (trace elements) de elemente/oxizi din lista MPC a UE care se pot dovedi extrem de valoroase în contextul aplicării Regulamentului UE 2024/1252 care are statut de lege pentru statele membre;
3) implementarea modelului matematic ”Eșantionare ehilibrată replicată cu analiza ANOVA despicată pe trei nivele”
4) găsirea de solutii privind valorificarea superioară a sterilului din iaz;
5) prevenirea pierderii pasive de MPC prin reciclarea improprie a steriluilui (downcycling).

4.4.1. Rezultatele încercărilor de microscopie optică (MO)

Imaginile de MO arată că sterilul este format din minerale diferite dintre care unele sunt transparente și cel mai probabil sunt particule de cuarț . Alte particule sunt de culoare maronie sau maroniu-roșcat care cel mai probabil sunt oxizi al Fe. Analizele realizate prin microscopie optică (MO) evidențiază faptul că sterilul are o structură granulară eterogenă, alcătuită din particule cu morfologii și nuanțe cromatice variate. Aspectul translucid al unei părți semnificative a granulelor indică prezența dominantă a silicei, în timp ce particulele cu nuanțe roșcate și închise sugerează compuși ai fierului, sub formă de oxizi.

4.4.2 Rezultatele încercărilor de microscopie electronică SEM-EDS și XRD

Au fost efectuate investigații SEM-EDS in doua laboratoare cu experiența deosebita in domeniu microscopiei electronice. In cadrul Laboratorului de Investigații Morfo-Structurale și Analiza Elementală – LIMSAE- aparținând de Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor (INCDFM), s-au efectuat încercări SEM-EDS pe probe pulverulente neînglobate. LIMSAE este acreditat RENAR pentru activitatea de încercări conform SR EN ISO/IEC 17025, așa cum este precizat in certificatul de acreditare nr. LI 1281.

Încercările mineralogice s-au realizat la Institutul Geologic al României, Laboratorul GEOECOLAB care este o autoritate in materie de analize mineralogice.

Pregătirea probelor pentru investigarea SEM-EDS este o întreprindere complexa întrucât probele primare sunt eterogene la scara sub-milimetrică, așa cum a rezultat din investigațiile MO. Din acest motiv, din proba primara omogenizata prin amestecare s-au prelevat probe secundare (sub-probe) cu masa de circa 200 g.

4.4.2.1. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba 1

La nivelul fracției fine (cu dimensiuni micronice) din proba 1, cod P1, se observă particule cu geometrie 3D fațetată care, de regulă, este atribuită cristalitelor. Având în vedere procesul de măcinare prealabilă a sterilului înainte de a fi vizualizat SEM, este clar ca numai cristalele pot rezista fragmentarii și reținerii unei geometrii poliedrale. În Fig. 4.22 se observa si particule submicronice, praf, care pot proveni din fragmentarea particulelor amorfe și a excrescențelor de pe suprafețele cristalitelor.

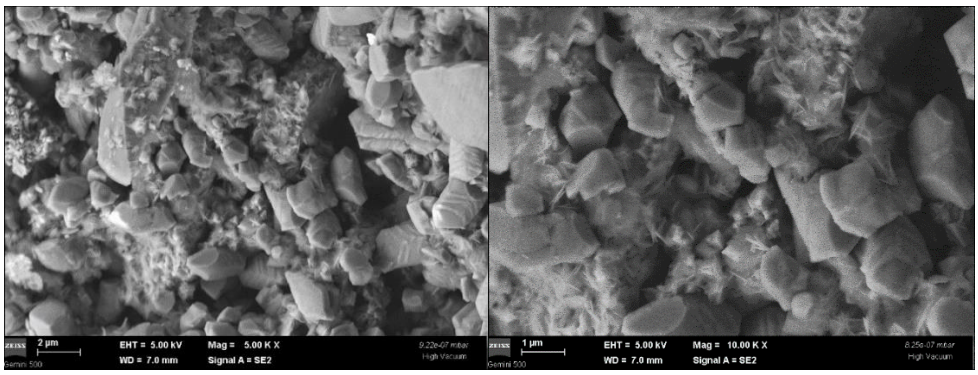
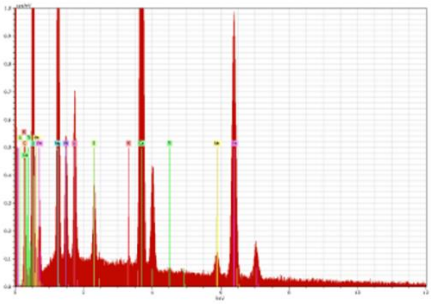


Fig.4.22. Imagini SEM obtinute pe eșantionul P1: a) imagine a fracției micronice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a)

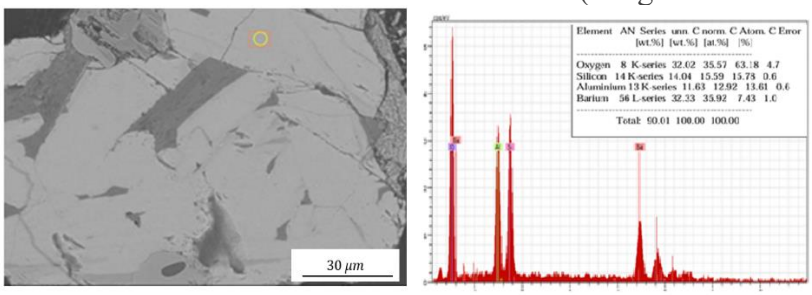


a)

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
C	6	K-series	3.13	2.77	5.03	0.6
O	8	K-series	57.16	50.56	68.85	25.1
Mg	12	K-series	7.56	6.69	6.00	0.4
Al	13	K-series	1.64	1.45	1.17	0.1
Si	14	K-series	1.98	1.75	1.36	0.1
S	16	K-series	1.22	1.08	0.73	0.1
K	19	K-series	0.17	0.15	0.08	0.0
Ca	20	K-series	21.24	18.79	10.21	0.7
Ti	22	K-series	0.17	0.15	0.07	0.0
Mn	25	K-series	1.41	1.25	0.50	0.1
Fe	26	K-series	17.37	15.37	6.00	0.5
		Total:	113.06	100.00	100.00	

b)

Fig.4.23. a) Spectrograma EDS obținută pe mostra din proba P1; b) Concentrațiile elementale masice și atomice ale unei arii selectate din mostra P1. (imagine cod EDS Pb 1, 1-3)



a) b)

Fig.4.24. a) Imaginea SEM a mineralului celsian; b) spectru și rezultatele analizei EDS asociate zonei marcate în imaginea SEM alăturată

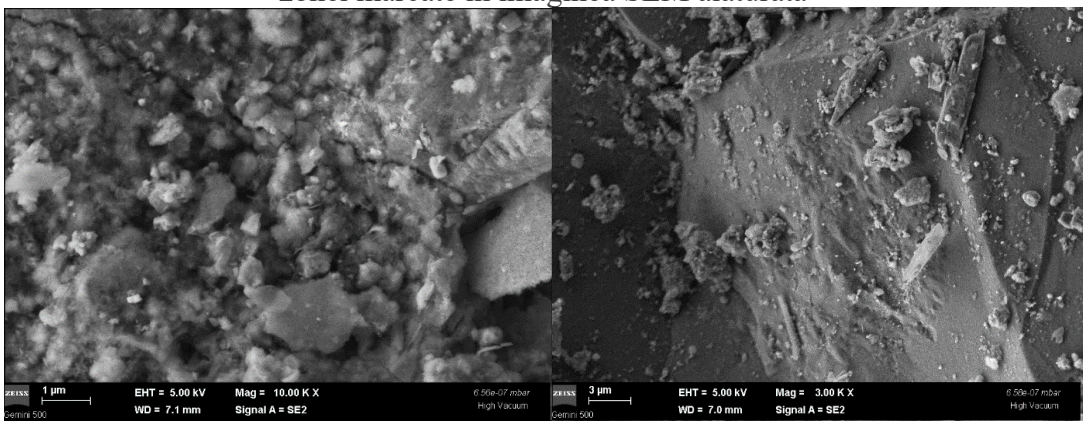


Fig.4.31. Imagini SEM obtinute pe eșantionul P2: a) imagine a fracției micronice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a);

4.4.2.2. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P2

Eterogenitate morfologica a particulelor care alcătuiesc proba P2 este mare (fig. 4.31.a), respectiv proba conține particule submicronice ***cu textura fractală*** cat si particule fațetate care indica o structura cristalizata a particulelor respective. Fig. 4.31.b releva prezenta unor particule cu diametru de aproximativ 20 μm la care adera particule submicronice fațetate cat si cu geometrie neregulată.

4.4.2.3. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P3

Imaginile SEM destinate analizei texturale si morfologice a particulelor constituente ale mostrei aferente probei P3 (Fig.4.37.a,b) prezinta aspecte deosebite care nu au fost remarcate in cazurile probele P1 si P2.

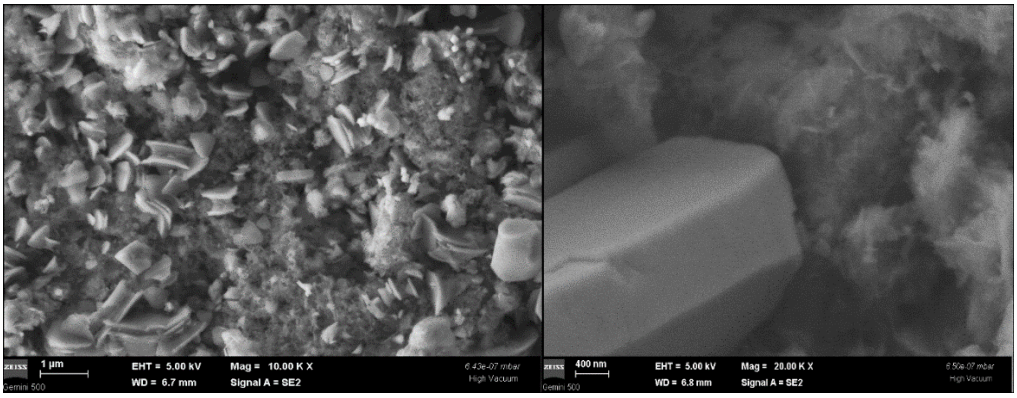
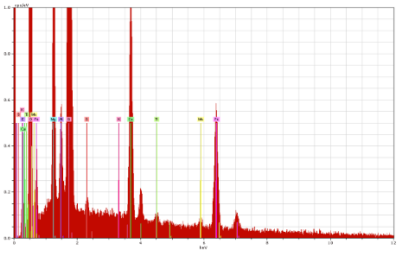


Fig.4.37. Imagini SEM obtinute pe eșantionul P3: a) imagine a fracției micronice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a);



El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
C	6	K-series	1.97	1.96	3.29	0.6
O	8	K-series	55.22	55.01	69.39	22.9
Mg	12	K-series	3.87	3.86	3.20	0.2
Al	13	K-series	0.95	0.95	0.71	0.1
Si	14	K-series	24.70	24.61	17.68	1.1
S	16	K-series	0.18	0.18	0.11	0.0
K	19	K-series	0.15	0.15	0.08	0.0
Ca	20	K-series	5.06	5.04	2.54	0.2
Ti	22	K-series	0.23	0.23	0.10	0.0
Mn	25	K-series	0.62	0.62	0.23	0.1
Fe	26	K-series	7.42	7.39	2.67	0.2
Total:			100.38	100.00	100.00	

a) b)

Fig.4.38. a) Spectrograma EDS obținută pe mostra din proba P1; b) Concentrațiile elementale masice si atomice ale unei arii selectate din mostra P1. (imagine cod EDS Pb 3 P3-2)

4.4.2.4. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P4

Imaginile SEM din Fig.4.44. a,b arata ca sterilul care alcătuiește eșantionul prelevat din proba P4 are o matrice mai bogata in particule de dimensiuni submicronice care alcătuiesc o fracție amorfa mai mare decât in cazul mostrelor P1-P3. In imaginile SEM din Fig.4.44.a, b) se pot observa particule cu geometrii poliedrice fațetate care sunt specifice cristalitelor. Se observa, de asemenea, particule aciculare si particule fine/mici care par a fi rezultat in urma fragmentarii particulelor aciculare.

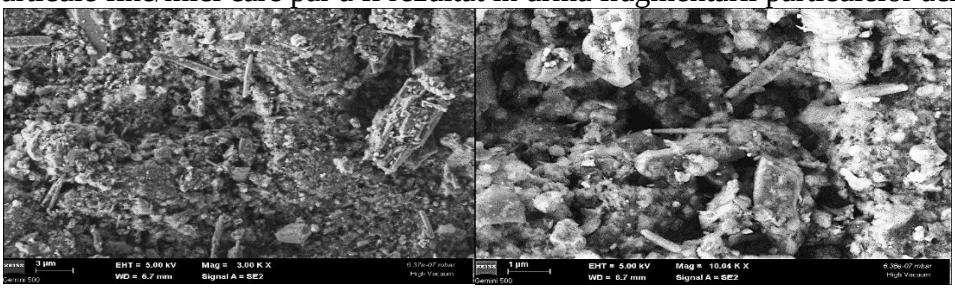


Fig.4.44. Imagini SEM obținute pe mostra prelevată din eșantionul P4: a) imagine a fracției micronice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a);

4.4.2.7. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P7

Sub-eșantionul P7 prezintă aspecte deosebite și relevante de intricare a fazelor amorfe și cristalizate în Fig.4.62.a, b, care pune în evidență indubitabil aglomerări de particule cu geometrie fractală și care, cel mai probabil sunt amorfe, și particule cu geometrie 3D bine definită. Fig.4.62.b) prezintă imaginea de detaliu a unei stive de cristalite lamelare înglobată într-o mixtură de particule submicronice agregate (cementate) care au morfologie globulară (fracție cel mai posibil amorfă) intricata cu particule fațetate care pot fi cristalizate.

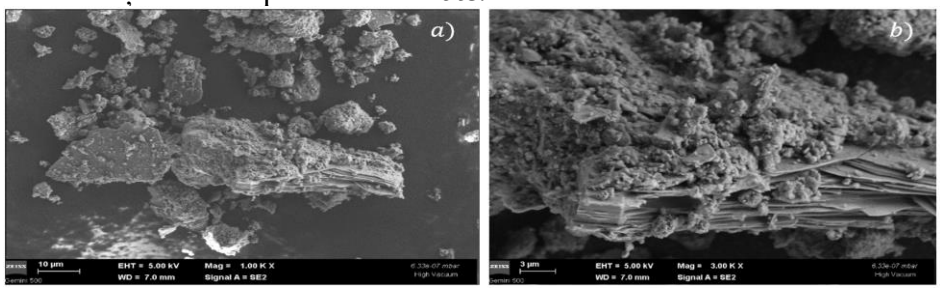


Fig.4.62. Imagini SEM obținute pe eșantionul aferent P7: a) imagine a fracției micronice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a);

4.4.2.8. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P8

Imaginea SEM ilustrată în Fig.4.68 a) pune în evidență caracterul metamorfic al sterilului rezultat din procesul de concentrare a minereului de fier prin flotație. Textura observată este marcată de degradări structurale și fragmentări succesive, indicând un proces de dezagregare avansată produs de acțiunea conjugată a factorilor geologici și a celor de mediu. Morfologia plachetară a particulelor micronice sugerează un mecanism de desprindere progresivă din matricea minerală inițială, ceea ce reflectă un stadiu activ de alterare. Această tendință de exfoliere și fragmentare favorizează atât creșterea suprafeței specifice a materialului, cât și mobilizarea elementelor chimice asociate. Variabilitatea dimensională ridicată, cuprinsă între granule de ordinul a 100 μm și particule nanometrice, relevă un material eterogen, susceptibil la procese de migrare și transformare chimică. Această particularitate conferă sterilului un potențial semnificativ de interacțiune cu mediul, amplificând atât riscurile de dispersie a particulelor fine, cât și oportunitățile de valorificare prin tehnologii de recuperare selectivă. Acest fapt, așa cum s-a menționat, poate fi un avantaj atunci când se pune problema valorificării acestuia in industria cimentului sau a geopolimerilorr intrucat nu se mai pune pronblema macinarii acestuia. Prezenta fazelor cristalizate nu este avantajoasa pentru reciclarea in industria cimentului si nici pentru extragerea de elemente critice intrucat necesita energie mare pentru a fi transformate in minerale specifice cimenturilor (alit, belit, felit) sau pentru hidrolizarea lor.

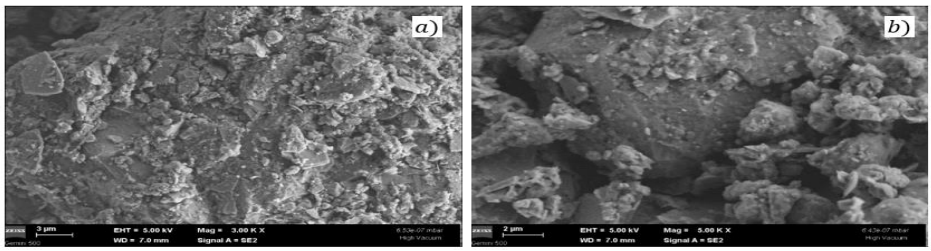


Fig.4.68. Imagini SEM obținute pe eșantionul P8: a) imagine a unei structuri metamorfice; b) imagine de detaliu asociată imaginii a);

4.4.2.9. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P9

Matricea sub-eșantionului P9 are aspect de mixtura eterogena de minerale atât ca mărime cât si ca stare cristalina a particulelor constituente (Fig.4.73.a), respectiv matricea probei P9 este un amestec de faze cu aspect de cristalite paralelipipedice cat si aciculare.

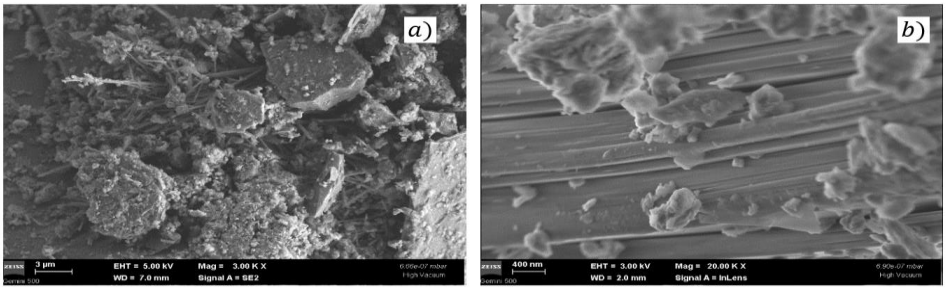


Fig.4.73. Imagini SEM obținute pe sub-eșantionul P9: a) imaginea matricii b) imagine de detaliu a unui cristalit atipic cu particule nanometrice aderente;

4.4.2.10. Rezultatele analizei microscopice si mineralogice pentru proba P10

Matricea sub-eșantionului P10 este similara cu matricea mostrei P9. Si in acest caz imaginile SEM (Fig.4.78.a) releva o matrice microcompozita cu eterogenități manifestate pe trei nivele i.e. dimensional, morfologic si structural (structura cristalina, denumita si structura fina in mediul academic metalurgic)

Sterilul evidențiat in Fig.4.78 a, este un amestec de cristaline micronice care au geometrie 3D fațetată pe suprafața cărora a aderat particule submicronice rezultate, cel mai probabil, din procesul de măcinare, care a produs o fragmentare avansata. Din acest motiv, ceea ce se poate afirma cu certitudine este aspectul specific al unor cristalite fragmentate, subliniat si de Fig. 4.78 b. Analizele EDS efectuate pe mai multe arii micronice selectate au arătat ca sterilul analizat prezinta o compozitie similara cu cea a probelor P1-P9, in sensul ca elementul dominant in toate spectrele obținute este O urmat de Ca sau Si in funcție de natura mineralogica a particulei dominante din aria selectata. Întrucât elementele cele mai importante care ar da o utilitate superioara sterilului sunt Ba, in primul rând, si Mg in al doilea rând, s-a căutat evidențierea compozițiilor care releva MPC.

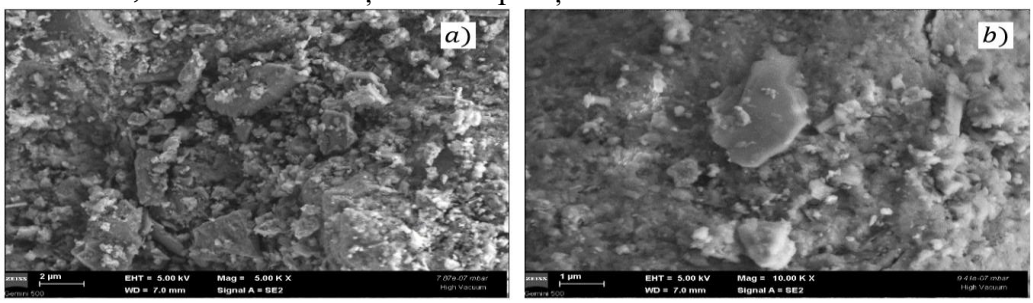


Fig.4.78. Imagini SEM obținute pe sub-eșantionul prelevat din proba P10: a) imaginea de ansamblu a matricii b) imagine de detaliu care evidențiază o particulă cristalizată înconjurată de o zonă cu particule care au aspect amorf.

4.4.3. Rezultatele încercărilor de spectrometrie de fluorescență a radiațiilor X

4.4.3.1. Pregătirea probelor

Analiza spectrometrică de fluorescență a radiațiilor X (XRFS, X-Ray Fluorescence Spectrometry) a căpătat o dezvoltare deosebită in ultimul timp existând mai multe metode și tehnici aferente de investigare a conținuturilor de elemente din materialele încercate. Metodele ED-XRFS (Energy Dispersive XRFS) și WD-XRFS, (Wavelength Dispersive XRFS) sunt metode primare utilizate pentru a analiza compoziția elementară a materialelor. Ambele se bazează pe principiile fluorescenței radiației X, în care razele X excită eșantionul, determinându-l să emită radiații X caracteristice care sunt specifice fiecărui element si releva compoziția elementară a probei. Alegerea între ED-XRFS și WD-XRFS depinde de aplicația specifică, de nivelul dorit de acuratețe și precizie și de constrângerile financiare. Dacă rapiditatea si costurile sunt prioritare atunci ED-XRF este de

preferat. Dacă exactitatea si limitele de cuantificare sunt esențiale, atunci WD-XRF este o alegerea mai bună.

Spectrometria de fluorescență cu radiații X cu reflexie totală (TXRF) și micro-XRFS sunt

4.4.4 Analiza statistică conservativă a rezultatelor numerice

4.4.4.1. Model conservativ de analiză statistică a rezultatelor numerice

a). Aspecte generale

În cazul substanțelor cu granulație fină (#<1mm) precum sterilul de la prepararea minereurilor, zgura măcinată etc. nu se poate aplica eșantionarea discretă aleatoare sau stratificată deoarece această abordare are cel puțin trei dezavantaje:

(i) Concentrația unui analit (element chimic) într-o particulă fină este o funcție mai degrabă continuă decât o funcție discretă. Distribuția continuă a analitului contrazice ipoteza conform căreia unele particule conțin o cantitate constantă de analit, în timp ce altele nu conțin analit. Pe cale de consecință, distribuțiile discrete sunt nepotrivite pentru interpretarea datelor statistice în cazul deșeurilor solide cu granulație fină.

(ii) Un analit poate exista în diferite particule ca parte a unor compuși diferiți. Acest lucru contrazice ipoteza conform căreia o particulă conține o cantitate constantă de analit, ceea ce face ca modelele de probabilitate discrete să fie și mai nepotrivite.

(iii) Eșantionarea discretă (particulă cu particulă) este inadecvată în cazul deșeurilor cu granulație fină, cum ar fi sterilele și cenușile de la arderea cărbunilor, etc. În schimb, eșantionarea incrementală este abordarea standard utilizată la eșantionarea depozitelor de deșeuri cu granulație fină [20].

4.4.4.2. Analiza conservativă a rezultatelor XRFS obținute pe eșantioanele de steril din iazul Teliuc

Asa cum s-a aratat in acest capitol au fost efectuate 40 de măsurari pe eșantioane de steril pregatite conform descrierii din subcapitolul 4.3. Măsurările XRFS furnizeaza rezultate care trebuie interpretate ca valori medii la o scară de aproximativ 1 kg, deoarece proba colectată a fost omogenizată înainte de sub-eșantionarea probei analitice utilizat pentru testare.

4.5 Discuții

Programul analitic Turboquant al instrumentului Xepos a raportat un LOQ = 0,5 ppm pentru Ge și un LOQ = 1,0 ppm pentru Bi. Cinci rezultate au fost raportate ca fiind sub LOQ pentru Ge și șase pentru Bi. Analiză statistică robustă a datelor pentru Ge a relevat o medie (mediană) de 2,2 ppm și o abatere standard de 1,9 ppm, în timp ce pentru Bi, s-a obținut o mediană de 3,2 ppm cu o abatere standard de 1,9 ppm.

Prin aplicarea modelului conservativ, concentrația medie de Ge a fost calculată la 2,9 ppm, care este mai mare decât cea furnizată de analiza statistică robustă cu aproximativ 0,7 ppm, adică cu aproximativ 32% mai mare. Pentru Bi, abordarea conservativă a furnizat o valoare a concentrației medii de 3,3 ppm, care este foarte apropiată de valoarea estimării robuste de 3,2 ppm, reprezentând o creștere de aproximativ 3%. Abordarea conservativă (prudentă) a evidențiat incertitudini standard mai mari în aceste cazuri - aproximativ 3,4 ppm pentru Ge și 3,9 ppm pentru Bi - care au depășit valorile concentrațiilor în sine. În astfel de cazuri, datele nu sunt considerate fiabile pentru luarea deciziilor privind recuperarea Ge și Bi.Modelul conservativ de analiză a datelor pe care l-am dezvoltat nu se aplica pentru Y și Ce (tabelul 4.8), deoarece concentrațiile acestora prezentând o tendință de grupare, respectiv de distribuție monomodală (figura 4.90 a, b). In schimb, modelul conservativ se impune pentru analiza datelor in cazurile Bi si Ge. Analiza statistică clasică supraestimează valorile concentrațiilor de Ge și Bi cu aproximativ 59% și, respectiv, 15%. În mod similar, analiza statistică robustă supraestimează valorile concentrațiilor de Ge și Bi cu aproximativ 43% și, respectiv, 7%. În plus, SD-urile atribuite valorilor concentrației utilizând analiza clasică și robustă a datelor sunt subestimate (tabelul 4.8). Aceste dovezi demonstrează că atât analizele statistice clasice, cât și cele robuste ale valorilor concentrațiilor apropiate de LOQ ale unei serii de rezultate distribuite uniform

produc valori distorsionate i.e. concentrații mai mari decât cele realeși incertitudini asociate mai mici. Astfel de analize de date pot conduce la decizii fals pozitive privind investițiile într-o activitate de recuperare a materialelor critice cu abundență la nivel de ppm sau a altor oligoelemente. Prin urmare, atunci când există dovezi că rezultatele analitice sunt distribuite uniform, este prudent să se aplice o analiză statistică bazată pe abordarea conservativă descrisă anterior .

4.6. Concluzii

Rezultatele cercetarilor efectuate pe sterilul din iazul Teliuc s-au dovedit originale si valoroase întrucat au permis publicarea unor articole in reviste din zonele Q1 si Q2, respectiv:

A.L. Timiș et al. A New Conservative Approach for Statistical Data Analysis in Surveying for Trace Elements in Solid Waste Ponds, 2025, Applied Sciences 15 (8), 4246

I. Pencea, R.N. Turcu, AC Popescu-Argeș, AL Timiș, et al., 2023, An improved balanced replicated sampling design for preliminary screening of the tailings ponds aiming at zero-waste valorization. A Romanian case study, Journal of Environmental Management 331, 117260, (IF 8.0)

Timiș A.L, et al., A Comprehensive Derivation of the Expectance and its Variance in Sampling without Replacement from a Particulate Lot having a Numerical Attribute, COJ Technical & Scientific Research 5 (1)

Se poate afirma fara teama de a gresi ca sterilul (IOT) reprezinta o resursa secundara valoroasa care poate fi reciclat atata in mod inferior (down-cycling) ca material de umplutura cat si in mod superior ca precursor in industria ceramicii si, de matr interes, ca precursor de MPC.

Investigatiile electromagnetice efectuate de BRANTAX (brantax.ro) si prezentate in teza sunt doar demonstrative, in sensul ca demonstreaza eficacitatea in dezvaluirea neomogenitatilor din profunzimea iazului. Aceste invetigatii trebuie efectuate sistematic si completate cu forari directionate urmate de analize compozitionale si mineralogice ale esantioanelor prelevate pentru a construi modelul valoric al sitului acestei resursa. Din pacate, pana la finalizarea tezei, nu am constatat manifestarea unui interes de valorificare a acestei resurse din partea institutiilor abilitate din Romania, chiar daca am publicat date importante pe aceasta tema in peioada 2022-2025.

Capitolul 5. RECICLAREA ZGURII SIDERURGICE DIN ROMANIA ÎN CONTEXTUAL NOII PARADIGME CREATE DE REGULAMENTUL (UE) 2024/1252

5.1. Context și paradigmă

Din punct de vedere normativ, zgurile feroase au facut subiectul unor dezbateri cu privire la statutul lor, adică **deșeuri sau non deșeuri (reziduuri)** [218,219]. Astfel, zgura feroasă a fost clasificată ca deșeuri conform intrărilor din Catalogul European al Deșeurilor [223]: intrarrile: ***10 02 01 deșeuri*** *provenite din prelucrarea zgurii; 10 02 02 zgură neprelucrată*. Catalogul European al Deșeurilor a fost adoptat în România, iar intrările de mai sus sunt menționate într-un document guvernamental recent, respectiv în OUG 92/2021, aprobat prin Legea 17/2023, art. 8 alin. (3) Anexa nr. 1 [220]. Documentul de poziție revizuit al EUROFER din 2023 afirmă în mod clar că **"*zgura este un produs secundar al procesului de fabricare a*** oțelului" [219]. Statutul de subprodus al zgurii feroase este deosebit de important, deoarece un deșeu care încetează să mai fie deșeu, încetează să mai fie supus multor restricții stabilite în Directivele 94/62/CE [4].

Recent, Regulamentul (UE) 2024/1252, denumit în continuare Regulamentul, a transformat paradigma depozitelor de zgură istorice și actuale din sursa de poluare a mediului într-o potențială resursă secundară de MPC care poate atenua riscul de acces al UE la **MPC** .

5. 2. Materiale și metode

Asa cum s-a mentionat de mai multe ori in aceasta lucrare valorificarea unui subprodus, recte zgura ACBFS, nu se poate realiza fara caracterizarea compozitionala si mineralogica a acestuia. De multe ori laboratoarele furnizeaza rezultate analitice mai putin exacte, in special lipsite de acuratetea necesara deciziei de exploatare. Daca un element are concentratie mica, comparabila cu limita de

cuantificare (Limit of Quantification, LOQ) atunci incertitudinea relativă expandată, a se vedea ISO 98-3, aferenta valorii rezultatului este mare i.e., sunt multe cazuri cand depaseste 100%. O decizie de valorificare a unui continut a carui concentratie are o incertitudine relativa >50% este un act deosebit de riscant. In acest context, pentru fundamentarea deciziei de valorificare superioara a ACBFS pe baza masurarilor XRFS a fost necesar sa se estimeze caracteristicilor de performanță ale procedurii XRFS de laborator. Pentru evaluarea caracteristicilor de performanță ale procedurii XRFS de laborator s-a folosit un material de referință certificat realizat din zgură de oțel. Ulterior, măsurările XRFS au fost efectuate pe patru eșantioane de zgură feroasă (2 de zgură EAF și 2 de zgură BFS răcită in aer, alias ACBFS). Primele măsurări XRFS au fost efectuate pe materialul de referință certificat (MRC), Certificat Nr. 050616-101-Slag, furnizat de Brammer Standard Company, Inc. MRC-ul este o pulbere fină care a fost uscată timp de o oră la 105 °C și amestecată bine înainte de utilizare. Subsecvent s-au masurat compozitiile esantioanelor prelevate din haldele tintă. Probele de zgură de oțel au fost obținute din halda de zgură de la Târgoviște (Colanu). Probele au fost preparate din fracția de zgură de 8-63 mm (Fig. 5.1.a).



Fig.5.1. Imagini haldelor țintă:: a) grămadă de zgură de oțel, Colanu; b) grămada de zgura ACBFS de la Călan cu zgura sortata (inset).

5. 3. Rezultate experimentale

5.3.1. Rezultatele măsurărilor XRFS

Pentru estimarea caracteristicilor de performanta ale procedurii de măsurare XRFS s-au pregătit 4 probe analitice din MRC-ul BS 101-3, Codurile MPC-BS-1-:-4. Rezultatele celor 4 măsurări efectuate in condiții de reproductibilitate sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Rezultatele măsurărilor efectuate pe eșantioanele MPC BS 101-3

Simbol	MPC-BS **nr. 1**		MPC-BS **nr. 2**		MPC-BS **nr. 3**		MPC-BS **nr. 4**	
	C*[% greutate]	SD**[% greutate]	C[% greutate]	DS[% greutate]	C[% greutate]	DS[% greutate]	C[% greutate]	DS[% greutate]
Na2O	0.027	0.027	0.031	0.0017	0.029	0.0006	0.0222	0.0254
MgO	3.212	0.006	2.757	0.0052	3.161	0.024	3.098	0.007
Al2O3	1.940	0.004	0.950	0.0033	1.507	0.01	1.455	0.004
SiO2	18.670	0.010	18.280	0.01	18.820	0.02	18.76	0.01
P2O5	0.794	0.001	0.588	0.0013	0.794	0.0029	0.782	0.0015
SO3	0.481	0.001	0.471	0.0009	0.496	0.00071	0.501	0.001
K2O	< 0,0012	0.000	< 0,0012	0	0.046	0.0033	0.046	0.0015
CaO	53.640	0.040	54.480	0.04	53.640	0.04	53.65	0.04
TiO2	1.034	0.008	0.977	0.008	0.982	0.0037	0.932	0.008
MnO	5.313	0.007	5.459	0.007	5.131	0.008	5.188	0.007
Fe2O3	15.080	0.010	15.640	0.01	14.940	0.01	15.78	0.01

*concentrație masică [% greutate], **abatere standard atribuită lui C [% greutate]

5.3.2 Rezultatele măsurărilor LIBS

Spectrometria LIBS (Laser Induced Breakedown Spectrometry) este o tehnica emergenta care are marele avantaj ca are domeniu analitic mai mare decat toate metodele spectrometrice cunoscute. LIBS poate masura continuturi de Li, Be, B, C, pe care XRFS nu le poate masura. De asemenea, LIBS masoara cu exactitate adecvata elementele Na, Al, Mg care ”dau bataie de cap” procedurilor analitice XRFS. In teza s-au abordat masurari LIBS pe probe ACBFS pentru a investiga adecvarea acestei tehnici si pentru a fundamenta, daca e cazul, cerinta de implementare a unei proceduri analitice LIBS pentru investigarile analitice necesare valorificarii superioare a zgurilor feroase si nu numai.

Spectrometre LIBS sunt furnizate pe piata din Romania de catre firma SC Kimet.srl (kimet.ro) care la randul ei se aprovizioneaza de la compania SciApps, Germania. In cadrul colaborării cu SC KIMET srl si cu SciApps Germania s-a convenit sa fie investigate preliminar 5 probe (bulgări de zgura din halda Călan), Fig.5.2.



Fig.5.2. Imaginile bulgarilor de zgura analizați LIBS: a) Proba nr.1, cod S1; b) Proba nr. 2, cod S2; c) Proba nr. 3, cod S3; d) Proba nr. 3, cod S3-fragment principal; e) Proba nr. 4, cod S4; f) Proba nr. 5, cod S5

Proba nr 1 a fost pregătită prin șlefuire locală așa cum se arata în Fig. 5.7 (inside)

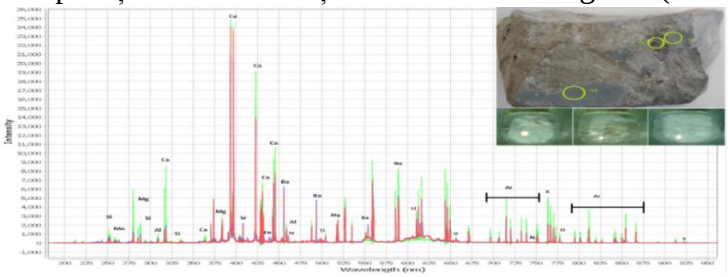


Fig. 5.3. Spectru LIBS mediat obținut pe proba S1. Locurile de iradiere cu laser (stânga sus) și amprentele punctelor iradiate

5.3.3. Discuții si concluzii privind analiza LIBS a zgurii de furnal din halda Călan

Analizele LIBS sunt punctuale. Acest aspect este atat un avantaj cat si un dezavantaj! Pentru caracterizarea unui continut la scara macro se impun multe iradieri laser punctuale. Din fericire, LIBS efectueaza mii de analize punctuale in timp de cateva minute pe care le memoreaza, le prelucreaza statistic si le mediaza, ceea ce faciliteaza analiza chimica la scara macro. Datorită neomogenității probelor, au fost analizate mai multe locații pe fiecare probă. Fiecare eșantion prezintă diferențe distincte între zonele țintă specifice. Eterogenitatea morfo-texturala a probelor analizate se reflecta in varietatea structurii de linii spectrale. Dacă se urmărește măsurarea cu exactitate a Li atunci exista un instrument LIBS dedicat, respectiv Analizor de Litiu LIBS Z-901 Li (www.kimet.ro, accesat în 21.05.2024) care apliacat la eșantioanele prelevate poate oferi o analiză mai amănunțită a MPC în zgură feroasă.

5. 3.4. Concluzii

Scopul acestui studiu a fost de a dezvolta o abordare fiabilă de măsurare a elementelor majore, minore și la nivel urme conținute în vechile depozite de ACBFS și EAF folosind tehnica ED-XRFS și o analiză statistică adecvată a datelor. Caracteristicile de performanță ale procedurii XRFS pe care am folosit-o pentru a măsura compoziția chimică a zgurii feroase (ACBFS, EAF) sunt adaptate în scopul screening-ului preliminar pentru investigarea posibilităților de reciclare a acestor zgurii.

S-a acordat o atenție deosebită analizei MPC-urilor, astfel încât să fie în conformitate cu Regulamentul (UE) 2024/1252, care recomandă statelor membre, printre altele, *"să promoveze recuperarea materiilor prime critice din deșeurile extractive, în special din instalațiile închise de deșeuri extractive".*

Rezultaele LIBS sunt noutati relevante intrucat coroborate cu alte rezultate ale investigatiilor efectuate pe zguri ACBFS si EAF au facilitat publicarea unui articol deosebit i.e. Timiș, A.-L.; et al., The New Paradigm Caused by Regulation (EU) 2024/1252 on the Upcycling of Landfilled Ferrous Slags—Case Study: Iron and Steel Slag Dumps in Romania. Minerals, 2025, 15, 260. Q2

Capitolul 6. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

6. 1. Concluzii generale

Așa cum s-a subliniat in teză, materiile prime sunt esențiale pentru economia UE. Ele sunt fundamentul industriilor orizontale si verticale pentru o gamă largă de produse și aparatură care sunt utilizate în viața de zi cu zi, dar și pentru implementarea de tehnologii moderne prietenoase cu mediul alias tehnologii verzi. Cerințele economiei circulare si tendințele tehnologice actuale în direcția dezvoltării de surse energetice verzi (turbine eoliene, panouri fotovoltaice, baterii electrice etc.). Materialele critice sunt adesea utilizate în sisteme de apărare, echipamente militare și alte tehnologii care sunt vitale pentru securitatea națională. Materialele strategice sunt un subset de materii prime critice, în special cele considerate vitale pentru sectoare-cheie precum tehnologiile ecologice, industriile digitale, apărarea și industria aerospațială. La nivel UE sunt considerate materiale strategice Cu, W, Co, Ni, Mg aflate sub forma de metale si aliaje, metalele din grupul platinei, grafitul natural, germaniul, borul și elementele de pământuri rare pentru magneți (Nb, Yb, Eu etc) [228] .

Teza a demonstrat ca ***resursele secundare din Romania fac parte din soluția pentru creșterea rezistenței UE la perturbarea lanțului de aprovizionare cu materii prime*** [229].

6. 2. Contribuții personale

1. Abordarea valorificării superioare a deșeurilor/subproduselor din conturul siderurgiei românești poate fi considerate o contribuție proprie remarcabilă atat la nivel conceptual cat si practic/economic in sensul in care sa nu se iroseaca valoarea resursei secundare prin valorificare inferioara. De asemenrea, valorificarea resursei secundare ca precursor de MPC poate ***deschide o noua specializare in domeniul Ingineriei Materialelor***, văzut ca un domeniu integrator in viziune economiei circulare i.e. abordarea in integrum al circuitului produsului pornind de la precursori (minereu, minereu concentrat, deșeu de la concentrare, produs primar (fonta de prima fuziune), otel, deșeuri/subproduse aferente producerii fontei si otelului, valorificarea subproduselor in cadrul aborzarii zero deseuri). Conceptul de upcycling a zgurii si a sterilului a fost diseminat in 4 articolele publicate in perioada 2023-2025 la care sunt coautor si in 2 prezentări la conferința ROMAT 2022.

2. Rezultatele obținute prin colaborare cu Brantax, atâtea câte au putut fi obținute, demonstrează fezabilitatea formării uni consorțiu UNSTPB-UB-Brantax pentru realizarea de proiecte exploratorii la nivel național pentru a îndeplini cerințele Regulamentului UE 2024/1252 privind screening-ul resurselor secundare de MPC si nu numai.

3. Am contribuit la conceperea si aplicarea unei tehnologii eficiente de procesarea mecanica si deferizarea a zgurii concasate si măcinate denumita tehnologia DESTRO. Tehnologia a fost aplicata pe halda Calan cu rezultate publicate in lucrarea [127]

4. Am demonstrat cum se poate implementa o tehnologie de valorificare a zgurii de furnal răcită in aer dintr-o halda in cadrul abordării zero deșeuri. Descrierea acestei abordări este postata in lucrarea menționată anterior i.e., [127].

5. A fost concepută o abordare conservativă (prudentă) destinată analizei statistice a datelor rezultate din investigarea elementelor cu abundență (incidență) la nivel de urme în depozite

reziduuri/deșeuri, cum este cazul MPC și al metalelor grele. Abordarea conservativă a fost aplicată la explorarea reziduurilor depozitate în iazul Teliuc pentru explorarea preliminară (screening) a abundenței de MPC-uri, utilizând eșantionare incrementală urmată de analize XRFS. Rezultatele au fost publicate in prestigioasa revista Applied Sciences J [15]

6. A fost dezvoltata si implementata o procedura de evaluare a caracteristicilor de performanta ale metodei XRFS pentru utilizarea acesteia in screening-ul resurselor secundare din haldele de zgura de furnal (ACBFS) si in mod special pentru screening-ul elementelor critice din halde. Rezultatele au fost publicate in prestigioasa revista Mineralas J [14]

7. Asigurarea validitatii rezulatelor XRFS mi-a permis sa consider ca valorificarea zgurii ACBFS din halda Calan ca precusor al clincherului nu este incompatibila cu cerintele Regulametului deoarece concentrațiile MPC in zgura din aceasta sunt apropiate de concentrația lor în scoarța terestră.. Aceste rezultate au fost publicate in Mineralas J [14].

8. Am fundamentat pe baza cercetărilor de laborator ca ruta de reciclare a zgurii de furnal din halda Călan ca aditiv in rețeta clincherului aduce beneficii majore atâta de mediu cat si economice precumi.e., Economisire de calcar care este o materie prima pe cale de epuizare; Eliminarea zgurii din halda si, subsecvent, a deșeurilor însoțitoare; Reducerea amprentei de carbon prin reducerea consumului energetic de măcinare si prin reducerea cu 50 ^{o}C a temperaturii de clicherizare. Aceste constatari au fost publicate in revista UPB Sci. Bull series B [143]

9. Rezultatele prezentate, atât cele publicate anterior, cât și cele descrise în cadrul acestei teze, pot constitui un suport științific solid pentru instituțiile naționale responsabile cu implementarea Regulamentului (UE) 2024/1252.

10. Teza prezinta o bibliografie bogata si adecvata valorificarii superioare a zgurilor feroase care cuprinde acte normative specifice cat si rezultate ale specialistilor internationali dar mai ales romani in acest domeniu printe care se remarca grupurile de la Galați si de la CEPROCIM S.A. Buc.

Se mai pot enumera si alte contributii dar ma rezum doar la acestea**.**

6.3. Direcții de cercetare desprinse din problematica tezei

1. Stabilirea unui sistem de investigare a a iazurilor si haldelor bazat pe explorarea geofizica (ERT, GPR, EM LIDAR) urmata de forare dierctionata si analize XRFS, LIBS, XRD si eventual screening cu surse radioactive in puțul forat. Acest sistem necesita resurse materiale si competente specifice deosebite.

2. Integrarea metodelor XRD, XRFS si LIBS pentru caracterizarea elementală si mineralogica.

3. Dezvoltarea unei metodologii speciale pentru estimarea resurselor din haldele de zgura in contextul in care zgura ACBFS este extrem de eterogena ca granulatie cat si ca textura mineralogica.

4. Dezvoltarea unei metodologii fiabile de caracterizare a sorturilor de zgura ACBFS destinate industriei cimentului. In aceasta direcție s-a constata ca pentru a promova un business corect in acest domeniu trebuie rezolvata problema compoziției sintetice la nivel de lot livrat.

5. Utilizarea teoriei fractale pentru caracterizarea morfologiei fractiei fine din iazurile de steril. Morfologia și mai ales rugozitatea particulelor pot determina o anumită rută de reciclare a sterilului, precum ar fi extragerea hidrometalurgică a unor materii critice.

In final, pot afirma ca teza dovedeste ca Acad. Nicolae Anastasiu a avut mare dreptate i.e, ”Mining waste and critical minerals–a residue? No–an neglected alternative, 2015, https://www.researchgate.net/publication/280947001, accesed on 01.12.2021, 10.25 AM. Parafrazandu-l pe domnul academician N. Anastasiu pot spune ca Romania dispune de o ”comoara de reziduuri valorificabile” si inca nu actioneaza trasabil in directia valorificarii acestui asset.